

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-34215

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/02	1 0 1		G 0 3 G 15/02	1 0 1
C 0 8 G 18/18	N F V		C 0 8 G 18/18	N F V
			18/20	
C 0 8 L 75/04	N F X		C 0 8 L 75/04	N F X
F 1 6 C 13/00		9037-3 J	F 1 6 C 13/00	E
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-179005

(22) 出願日 平成7年(1995)7月14日

(71) 出願人 000005061

バンドー化学株式会社

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

(71) 出願人 000183299

住友バイエルウレタン株式会社

兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号

(72) 発明者 長谷川 誠

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

バンドー化学株式会社内

(72) 発明者 畑 克彦

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

バンドー化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西教 圭一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ローラ

(57) 【要約】

【目的】 ポリウレタンエラストマーから成る導電弾性層から触媒が染み出し、接触する感光体等を汚染するのを抑制あるいは防止する。

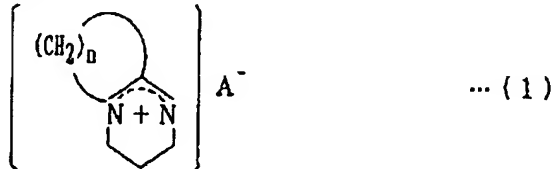
【構成】 回転軸と、その外周に形成された導電弾性層を設けた導電性ローラにおいて、導電弾性層がポリイソシアネート、ポリオールおよび導電性付与剤を含有する反応性混合物を、ジアザビシクロアミン塩触媒の存在下、反応硬化させて得られるポリウレタンエラストマーから成る導電性ローラ。

【効果】 ローラの使用環境温度での触媒のローラからの染み出しが実質的に完全に抑制され、硬化反応において昇温によって顕著な触媒活性が発現され、速やかに硬化反応が完結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 回転軸と、その外周に同心に導電弾性層を設けた導電性ローラにおいて、導電弾性層がポリイソシアネート、ポリオールおよび導電性付与剤を含有する反応性混合物を、一般式(1)で表されるジアザビスクロアミン塩触媒の存在下、反応硬化させて得られるポリウレタンエラストマーから成ることを特徴とする導電性ローラ。

【化1】



(式中、nは3、4、5または6であり、Aはジアザビスクロアミンと塩を形成する酸の残基である。)

【請求項2】 一般式(1)のジアザビスクロアミンが、1, 8-ジアザビスロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7または1, 5-ジアザビスクロ(4, 3, 0)-ノネン-5である請求項1記載の導電性ローラ。

【請求項3】 一般式(1)のAが、オクチル酸、オレイン酸、p-トルエンスルホン酸、ギ酸、フェノール、オルソフタル酸、酢酸、マレイン酸またはホウ酸の残基である請求項1記載の導電性ローラ。

【請求項4】 ポリイソシアネートおよびポリオールが、共に常温で液状である請求項1記載の導電性ローラ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性ローラに関し、特に電子写真装置で接触する感光体(感光ドラム)を汚染しない導電性ローラに関する。

【0002】

【従来の技術】複写機やファクシミリ、プリンター等の電子写真装置には、帯電ローラ、現像ローラのような導電性ローラが一般に備えられる。たとえば、一成分現像方式の電子写真装置では、互いに圧接されている現像ローラから感光体へトナー(現像剤)が移動し、静電潜像を顕像化し、現像が成される。

【0003】このような現像ローラは感光体と所定の接触幅をもって圧接されたり、ブレード等によってトナーを薄層担持されるため、弾性を持つ必要があり、典型的には、回転軸の外周に低硬度で導電性付与剤を含有するエラストマー(弾性体)から成る導電弾性層が形成されたローラが用いられる。

【0004】これらローラの導電弾性層には、容易に変形しかつ復元性に優れ、しかも感光体を汚染しないポリウレタンエラストマーが好ましく用いられる。

【0005】ポリイソシアネートとポリオールを反応させ、ポリウレタンエラストマーから成る導電弾性層を形

成する場合、反応速度を調整し、作業性を良くするため、通常触媒が用いられる。

【0006】最も広く用いられる触媒は、第3級アミン触媒である。第3級アミン触媒は、たとえばトリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ジメチルエタノールアミン、1-メチル-4-ジメチルアミノエチルピペラジン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピルアミン、N,N-ジエチル-3-ジエチルアミノプロピルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルベンジルアミンおよびビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルである。

【0007】前記の触媒を用いたポリウレタンエラストマーから成る導電弾性層を有する導電性ローラを電子写真装置に使用すると、使用中に導電弾性層から触媒が染み出ることがしばしば起こる。

【0008】この現象は高温、高湿度下で特に顕著である。触媒が染み出すと、接触する感光体表面の感光層を攻撃し、汚染する。結果として、感光体の変色、曇り、さらに溶解(感光体素地が露出)が進行する。

【0009】このような感光体の劣化は、感光体の帯電不良を生じさせるため、最終的には、複写またはプリントした際、画像欠陥(画像を乱す)を与えることになる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来使用されていた触媒を用いたポリウレタンエラストマーで導電性ローラを製造すると、感光体あるいはその他部材に対して導電弾性層に含有される触媒による接触汚染の問題があった。

【0011】本発明は、この問題に鑑みて成されたもので、汚染を引起こさない触媒を用いた導電性ローラを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、感温性のある触媒で反応硬化させたポリウレタンエラストマーを導電弾性層とする導電性ローラに関するものである。本発明によれば、回転軸と、その外周に形成された導電弾性層を設けた導電性ローラにおいて、導電弾性層がポリイソシアネート、ポリオールおよび導電性付与剤を含有して成る反応性混合物を、ジアザビスクロアミン塩触媒の存在下、反応硬化させて得られるポリウレタンエラストマーから成る導電性ローラが提供される。

【0013】導電弾性層は、単一層から成る導電弾性層のみならず、導電弾性層を保護し、該層に環境安定性を付与するために、外周にさらに表面被覆層を設けた導電弾性層でもよい。

【0014】本発明で使用できるポリウレタンエラストマーは、ポリイソシアネート、ポリオール、必要に応じて鎖伸長剤、架橋剤等を反応させて得られる。ポリイソシアネートは、脂肪族、脂環族または芳香族のいずれの

ものを用いてもよい。好ましいポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(ポリメリックMDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、およびこれらの変性体が挙げられる。変性体はポリイソシアネートが相互に反応して得られる2量体、3量体、あるいはウレタン変性体、ウレア変性体等を意味する。これらのポリイソシアネートは単独または2種以上の混合物として使用することができる。本発明において、使用されるポリイソシアネートは常温(10~40℃)で液状であるものが好ましい。特に好ましいものは、変性MDI、ポリメリックMDI、水添MDI、TDI、HDI、IPDIである。

【0015】本発明で使用するポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等である。ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレンポリエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコール、ポリデカメチレンエーテルグリコールおよびこれらの混合物を挙げることができる。ポリオールとして、1分子中に3個以上の水酸基を有するもの、たとえばポリプロピレンエーテルポリオールを使用することも可能である。ポリエステルグリコールとしては、二塩基性酸をグリコールと反応させることによって得られるものが挙げられる。二塩基性酸としては、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、テレフタル酸、これらの酸のアルキル誘導体およびハロゲン誘導体等があり、グリコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等がある。さらにラク톤の開環重合によるポリカプロラクトンポリオールなども用いることができる。これらのポリオールは単独または2種以上の混合物として使用することができる。ポリオールとして前記のものの中から、高分子量ポリオールと低分子量ポリオールを選択し併用することが一般的に行われているが、その場合、各ポリオールの比率は、通常重量比で100/0~95/5(前者/後者)の範囲内であることが好ましい。本発明において、高分子量ポリプロピレンエーテルグリコールと低分子量ポリオールの混合物を用いることが特に好ましい。

【0016】ポリイソシアネートと同様、常温で液状であるポリオールを使用することが好ましい。特に好ましいものは、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルポリオール、β-メチル-δ-バレロラクトンポリオール、3-メチルペンチレンアジペートである。本発明で、常温で液状のポリイソシアネート、

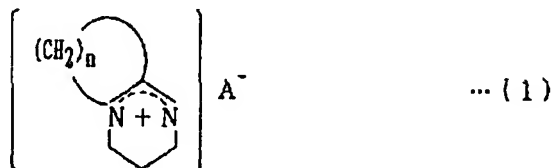
ポリオールが好適に使用される理由は、常温で液状であると、計量、混合、注型等の操作がやりやすく、安全であるばかりでなく光熱費の節約にもなるからである。

【0017】ポリイソシアネート、ポリオールの他に、鎖伸長剤を用いることもできる。鎖伸長剤としては、ヒドロキシ鎖伸長剤とアミン鎖伸長剤とがある。ヒドロキシ鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられる。アミン鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、イソホロンジアミン、m-キシリレンジアミン、ヒドラジン等が挙げられる。ポリウレタン化反応において架橋剤を用いてもよい。架橋剤にも鎖伸長剤と同様にビドロキシ架橋剤とアミン架橋剤がある。ヒドロキシ架橋剤は、グリセリンおよびトリメチロールプロパンおよび他のアルキレントリオールである。アミン架橋剤は、アルカノールアミン、たとえばジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等である。

【0018】本発明で使用するのことができるジアザビシクロアミン塩触媒は、第3級アミンの塩、すなわち第4級アンモニウム化合物であり、一般式(1)

【0019】

【化1】



【0020】(式中、nは3、4、5または6であり、Aはジアザビシクロアミンと塩を形成する酸の残基である。)で表されるジアザビシクロアミン塩であるが、塩を形成する酸の好ましい例は、オクチル酸、オレイン酸、p-トルエンスルホン酸、ギ酸、フェノール、オルソフタル酸、酢酸、マレイン酸またはホウ酸である。ジアザビシクロアミンの好ましい例は、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7(DBU)および1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-ノネン-5(DBN)である。特に、好ましい触媒は、DBU-フェノール塩、DBU-ギ酸塩およびDBU-オクチル酸塩である。このような触媒の使用量は、ポリオール100重量部あたり0.2~1.0重量部が好ましく、より好ましくは0.3~0.5重量部である。

【0021】本発明の重要な一側面は、前記のジアザビシクロアミン塩を触媒として硬化反応を行い、導電弾性層を形成することである。一般に、第3級アミン中、塩基度が高いほど触媒活性が高く、この点アミン窒素の孤立電子対に対して立体障害のないDBU、DBN等の、一般式(1)に含まれるジアザビシクロアミンは、ポリ

ウレタン化触媒として好ましい。しかしながら、塩基度が高いため、ジアザビスクロアミンを単独で使用する、成形された導電弾性層に残存する触媒がローラから染み出す。このローラが感光体と接触すると、感光体表面を触媒が汚染することは前述のとおりである。本発明では、そのようなジアザビスクロアミンの代わりに感温性のある酸との塩の形態で同アミンを使用することに特徴がある。すなわち、本発明で用いるジアザビスクロアミン塩は、常温、たとえば10℃～40℃では塩の形態であるのでほとんど触媒活性を示さないが、一定温度、たとえば70℃～150℃になると、ジアザビスクロアミンが遊離して触媒活性が発現する。このように本発明で用いられるジアザビスクロアミン塩は感温性であり、ポリウレタン化反応後常温あたりまで冷却されると、再び元の塩の形態に戻る。塩の形態であると、塩基性が低下し触媒活性もなくなるが、感光体に対する汚染も皆無となる。触媒の使用量が、前記の範囲である理由は、0.2重量部未満であると十分な触媒活性が得られず、また1.0重量部を越えると感光体汚染の可能性があるからである。

【0022】ポリウレタンエラストマーに導電性を付与するのに、通常、予めポリオールに導電性付与剤を添加し均一に分散させて使用する。この導電性付与剤としては、カーボンブラックの他、酸化錫粒子等が挙げられる。好ましい導電性付与剤は、カーボンブラックである。使用量は、ポリオール100部に対して0.2～1.0重量部、好ましくは0.5重量部である。

【0023】本発明の導電性ローラに使用するポリウレタンエラストマーは、公知の方法で製造することができる。たとえば、ポリイソシアネート、ポリオール、触媒および所望ならばその他の助剤を混合し、反応硬化させることによりポリウレタンエラストマーを得る。ポリイソシアネート成分とポリオール成分の配合比は、各々に含まれるNCO基とOH基との比率であるNCO/OHを0.95～1.20、好ましくは1.00～1.10に調整して反応させる。反応は、前述のように常温で液状のポリイソシアネート、ポリオールを使用し、無溶媒で反応硬化させることが好ましい。本発明に使用できる助剤は、着色剤、難燃剤、抗酸化剤、離型剤等である。

【0024】本発明の実施の方法である一体成形法において、反応性混合物（触媒を含む）を環境温度の金型に入れ、充填後、硬化を行うために金型を70～150℃の温度に加熱する。別の実施の方法によれば、反応性混合物を80℃に予備加熱した金型に充填後、硬化を行うために金型を同様に150℃まで加熱する。いずれの場合も金型の加熱は、所望の金型温度よりやや高めの温度に設定したオープンに金型を置くことによって達成される。いずれの場合も金型温度は、硬化反応のために70℃～150℃、好ましくは80℃～110℃に維持される。

【0025】

【作用】本発明において、感温性触媒を使用するので、金型中の反応性混合物の温度が上昇すれば、ジアザビスクロアミン塩触媒がジアザビスクロアミンを遊離し、この触媒作用により硬化反応が促進される。典型的には、20～30分の硬化時間が必要であるが、本発明の方法によると、硬化時間が10分程度に短縮される。硬化後、常法により脱型し、成形された導電性ローラを得る。本発明の導電性ローラは電子写真装置の導電性ローラとして有用であるが、その他の多岐の用途にわたる導電性ローラにも適用できる。感温性アミン触媒、特にジアザビスクロアミン塩触媒をウレタン生成反応に用いると、70～150℃の温度においては、前記アミン塩はジアザビスクロアミンを遊離させ強い触媒活性を示し、硬化が完了し、ポリウレタンエラストマーが形成され、さらに常温に戻すと、再びアミン塩となり生成ポリウレタンマトリックス中に残るが、ポリウレタンエラストマーから染み出さない。

【0026】

【実施例】実施例および比較例により本発明を説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。部は特に示す以外重量部である。またMWは分子量を、fは官能基の数を表す。

【0027】実施例1

ポリプロピレンエーテルグリコール（MW＝3000、f＝2、住友バイエルウレタン株式会社製）98部と、ポリプロピレンエーテルポリオール（MW＝400、f＝4、住友バイエルウレタン株式会社製）2部と、カーボンブラック0.5部とをよく混合攪拌した後、ロールで練り、カーボンブラックをポリオール成分に均一に分散させた。

【0028】次いで、この混合物へ、触媒としてDBU-フェノール塩（サンアプロ株式会社製）0.3部を添加し、攪拌して触媒を分散させた。混合物が均一になった後、40℃、3 Torr以下の圧力で5時間減圧脱水した。

【0029】外周に接着剤を塗布した金属芯金（回転軸）を80℃に加熱したローラ用金型にセットした。次いで、前記のようにして調製したポリオール混合物に変性MDI（SI-0389、住友バイエルウレタン株式会社製）を添加混合後、アジテーターで攪拌した。攪拌時の液温は40℃に設定した。攪拌終了後、反応性混合物を80℃に予熱した金型に注入し、10分間反応硬化させ、回転軸の外周にポリウレタンエラストマーを形成したローラ成形体を得た。これを脱型し、室温で1日放置乾燥した後、研磨機で表面研磨し、導電性ローラを得た。

【0030】実施例2

実施例1におけるDBU-フェノール塩の添加量を0.5部とした以外は実施例1と同様にして導電性ローラを

製造した。

【0031】実施例3

実施例1におけるDBU-フェノール塩に代えて、DBU-ギ酸塩0.3部（サンアプロ株式会社製）を用いた以外は実施例1と同様にして導電性ローラを製造した。

【0032】実施例4

実施例1におけるDBU-フェノール塩に代えて、DBU-オクチル酸塩0.3部（サンアプロ株式会社製）を用いた以外は実施例1と同様にして導電性ローラを製造した。

【0033】比較例1

実施例1におけるDBU-フェノール塩に代えて、トリエチレンジアミン（三井東圧株式会社製）0.5部を用いた以外は実施例1と同様にして導電性ローラを製造した。

【0034】比較例2

実施例1におけるDBU-フェノール塩に代えて、2-メチルイミダゾール（サンアプロ株式会社製）0.3部を用いた以外は実施例1と同様にして導電性ローラを製造した。

【0035】比較例3

実施例1におけるDBU-フェノール塩に代えて、DBU（サンアプロ株式会社製）0.3部を単独で使用した以外は実施例1と同様にして導電性ローラを製造した。

【0036】比較例4

実施例1におけるDBU-フェノール塩に代えて、DBN（サンアプロ株式会社製）0.3部を単独で使用した以外は実施例1と同様にして導電性ローラを製造した。

【0037】感光体汚染性試験

前記実施例および比較例のそれぞれのローラを複写機用感光体に押し当てたまま温度35℃、湿度85%の雰囲気下で1週間放置した。各々の場合について感光体の

汚染を肉眼で観察した。これらの結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

ローラ	感光体汚染
実施例1	○
実施例2	○
実施例3	○
実施例4	○
比較例1	×
比較例2	×
比較例3	×
比較例4	×

○：感光体汚染なし

×：感光体汚染あり（感光体が曇る）

【0039】なお比較例4の例において感光体表面の溶解が一部見られた。

【0040】

【発明の効果】本発明の導電性ローラは、ポリウレタン化反応の際に感温性のある触媒を使用したことにより、ローラの使用環境温度での触媒のローラからの染み出しが実質的に完全に抑制されるばかりでなく、硬化反応において、昇温によって顕著な触媒活性が発現され、速やかに硬化反応が完結する。

【0041】こうして硬化時間が短縮されるので反応、硬化、脱型のサイクル時間が短くなり、金型の回転が早くなり、生産性が向上する。

【0042】しかも、本発明の導電性ローラは電子写真装置に組込まれて長期間使用しても感光体を汚染しない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号
G03G 15/08 501

(72)発明者 村上 伸一
兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友
バイエルウレタン株式会社内

F I 技術表示箇所
G03G 15/08 501 D

(72)発明者 永易 正
兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友
バイエルウレタン株式会社内